

First Hit

Generate Collection

L2: Entry 3 of 3

File: DWPI

Feb 11, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1981-12058D

DERWENT-WEEK: 199734

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Temp. stabilised oxide mixt. based on silica - contains iron oxide or zirconium di:oxide, or titanium di:oxide and is used as thermal insulation

INVENTOR: KLEINSCHM, P; SCHWARZ, R

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

DEGUSSA AG

DEGS

PRIORITY-DATA: 1979DE-2931810 (August 6, 1979)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	EP 23587 A	February 11, 1981	G	000	
<input type="checkbox"/>	DE 2931810 A	February 19, 1981		000	
<input type="checkbox"/>	JP 56026713 A	March 14, 1981		000	
<input type="checkbox"/>	US 4297143 A	October 27, 1981		000	
<input checked="" type="checkbox"/>	EP 23587 B	May 12, 1982	G	000	
<input type="checkbox"/>	DE 3060414 G	July 1, 1982		000	
<input type="checkbox"/>	JP 85022665 B	June 3, 1985		000	
<input type="checkbox"/>	JP 60103013 A	June 7, 1985		000	
<input type="checkbox"/>	EP 23587 B2	January 29, 1986		000	
<input type="checkbox"/>	JP 88054642 B	October 28, 1988		000	

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE AT BE CH
DE FR GB IT LI LU NL SE

CITED-DOCUMENTS: DE 1542359; DE 1671186 ; DE 2153671 ; DE 2702896 ; US 3055831 ; US 3486913 ; US
3950259 ; 1.Jnl.Ref ; DE 2167118 ; US 2951044

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 23587A	July 8, 1980	1980EP-0103876	
JP 56026713A	August 6, 1980	1980JP-0107231	

JP 85022665B	August 6, 1980	1980JP-0182909
JP 60103013A	September 3, 1984	1984JP-0182909
EP 23587B2	July 8, 1980	1980EP-0103876

INT-CL (IPC): C01B 13/18; C01B 33/18; C04B 14/04; C04B 32/00; C04B 35/14; C04B 38/00; C04B 43/00; C09K 21/02; E04B 1/74

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 23587A

BASIC-ABSTRACT:

The mixt. is made by a pyrogenic process, and contains by wt. 0.01-10% ZrO₂, or 0.1-10% iron oxide, or 0.1-9.9% TiO₂; the BET surface area of the mixt. is 50-400 sq.m./g. The mixt. is pref. obtd. by feeding SiCl₄ vapour into the mixing chamber of a conventional burner; and the mixing chamber is also supplied with preheated air, hydrogen, and the vapourised chloride of Fe or Ti or Zr. The solid oxide mixt. obtd. from the burner is sepd. from the gases, and heated in moist air to remove HCl. The mixt. is used esp. in thermal insulation materials..

The specific surface of pure silica decreases at temps. above 550 deg. C., so that its use in thermal insulation is limited; but the oxide mixt. described by the invention can be used at up to 1150 deg. C.

ABSTRACTED-PUB-NO:

EP 23587B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

The mixt. is made by a pyrogenic process, and contains by wt. 0.01-10% ZrO₂, or 0.1-10% iron oxide, or 0.1-9.9% TiO₂; the BET surface area of the mixt. is 50-400 sq.m./g. The mixt. is pref. obtd. by feeding SiCl₄ vapour into the mixing chamber of a conventional burner; and the mixing chamber is also supplied with preheated air, hydrogen, and the vapourised chloride of Fe or Ti or Zr. The solid oxide mixt. obtd. from the burner is sepd. from the gases, and heated in moist air to remove HCl. The mixt. is used esp. in thermal insulation materials..

The specific surface of pure silica decreases at temps. above 550 deg. C., so that its use in thermal insulation is limited; but the oxide mixt. described by the invention can be used at up to 1150 deg. C.

TITLE-TERMS: TEMPERATURE STABILISED OXIDE MIXTURE BASED SILICA CONTAIN IRON OXIDE ZIRCONIUM DI OXIDE TITANIUM DI OXIDE THERMAL INSULATE

DERWENT-CLASS: L02 Q43

CPI-CODES: L02-G06;

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 023 587
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 80103876.1

(51)

Int. Cl.³: **C 01 B 33/18, C 04 B 43/00,**
C 04 B 35/14, C 01 B 13/18

(22)

Anmeldetag: 08.07.80

(30)

Priorität: 06.08.79 DE 2931810

(71)

Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft, Degussa AG**
Fachbereich Patente Rodenbacher
Chaussee 4 Postfach 1345, D-6450 Hanau 1 (Stadtteil
Wolfgang) (DE)

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.02.81
Patentblatt 81/6

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

(72)

Erfinder: **Kleinschmit, Peter, Dr., Wildaustasse 19,**
D-6450 Hanau 9 (DE)
Erfinder: **Schwarz, Rudolf, Dr., Taunusstrasse 2,**
D-8755 Aizenau (DE)

(54)

Temperaturstabilisiertes Siliciumdioxid-Mischoxid, das Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung.

(57)

Pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid-Mischoxid mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 400 m²/g, welches 0,01 bis 10 Gew.-% Zirkonoxid oder 0,1 bis 10 Gew.-% Eisenoxid oder 0,1 bis 9,9 Gew.-% Titandioxid als Bestandteil des Mischoxides enthält.

Das Siliciumdioxid-Mischoxid ist aufgrund der Fremdmetalldotierung temperaturstabiler als das undotierte Siliciumdioxid.

Es kann zur Wärmedämmung als ungepresstes Material in loser Schüttung oder als kompaktierte Mischung verwendet werden.



EP 0 023 587 A1

01

- 1. -

05

Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main 1

10

Temperaturstabilisiertes Siliciumdioxid-Misch-
oxid, das Verfahren zu seiner Herstellung und
Verwendung

15

Synthetisches Siliciumdioxid wird in Form des Silika-
Aerogels oder einer gefällten Kieselsäure als Bestand-
teil von Wärmedämmmaterialien verwendet.

20

So beschreibt die DE-AS 20 36 124 eine Isolierplatte,
die aus einer durchlässigen Hülle aus Glasfasergewebe
oder Baumwolle besteht und Silika-Aerogel, welches mit
einem Trübungsmittel wie Titandioxid vermischt ist,
enthält.

25

Die DE-AS 16 71 186 beschreibt ein Verfahren zur Her-
stellung eines Wärmeisoliermaterials, bestehend aus
einem Aerogel auf Basis Kieselsäure, Aluminiumsili-
katfasern und einem Trübungsmittel.

30

Diese bekannten Wärmedämm-Mischungen haben den Nach-
teil, daß ihre Anwendbarkeit durch die Temperaturin-
stabilität der SiO_2 -Komponente erheblich begrenzt ist.

35

So nimmt die spezifische Oberfläche beispielsweise
einer pyrogenen Kieselsäure mit steigender Temperatur

01

- 2. -

05

beginnend bei 550°C ständig ab und die Kieselsäurepartikel wachsen ab etwa 950°C, wodurch das gewünschte Wärmeisoliationsvermögen drastisch abnimmt.

10. Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen hergestelltes, temperaturstabilisiertes Siliciumdioxid-Mischoxid mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 400m²/g, welche

15 0,01 bis 10 Gew.-% Zirkondioxid oder
 0,1 bis 10 Gew.-% Eisenoxid oder
 0,1 bis 9,9 Gew.-% Titandioxid

als Bestandteil enthält.

20 Als Eisenoxid kann das erfindungsgemäße Siliciumdioxid-Mischoxid Fe₂O₃ enthalten.

25 Das erfindungsgemäße Siliciumdioxid-Mischoxid kann bis auf eine Temperatur von 1150°C erhitzt werden, ohne daß eine Vergrößerung der Oxidteilchen anhand elektronoptischer Aufnahmen nachweisbar ist.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung des pyrogen hergestellten Siliciumdioxid-Mischoxides mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 400 m²/g, welches

- . -

35

01

- 3. -

- | | | |
|----|---------------------------------|------|
| 05 | 0,01 bis 10 Gew.-% Zirkondioxid | oder |
| | 0,1 bis 10 Gew.-% Eisenoxid | oder |
| | 0,1 bis 9,9 Gew.-% Titandioxid | |

- als Bestandteil enthält, welches dadurch gekennzeichnet
- 10 ist, daß man Siliciumtetrachlorid verdampft, mit vorge-
wärmter Luft verdünnt, in eine an sich bekannte Brenner-
vorrichtung einführt, dort in der Mischkammer mit Was-
serstoff und mit dem dampfförmigen Chlorid des Eisens
oder des Titans oder des Zirkons in einem derartigen
- 15 Verhältnis, welches das entsprechend zusammengesetzte
Siliciumdioxid-Mischoxid ergibt, vermischt, das 4-Kom-
ponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, mit-
tels einer bekannten Vorrichtung das dabei erhaltene
feste Siliciumdioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reak-
- 20 tionsprodukten abtrennt und durch Erhitzen in feuchter
Luft von anhaftenden Chlorwasserstoff befreit.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung
des erfindungsgemäßen pyrogen hergestellten, temperatur-
- 25 stabilen Siliciumdioxid-Mischoxides zur Herstellung von
Wäremdämm-Materialien.

- Dabei können Wäremdämm-Mischungen verwendet werden, wie
sie gemäß der DE-AS 20 36 124 oder DE-AS 16 71 186 be-
- 30 schrieben werden.

Das Siliciumdioxid-Mischoxid kann aber auch ohne weitere
Zutaten in loser Schüttung für die Wärmedämmung verwen-
det werden.

35

01

- 4. -

05 Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert und beschrieben:

10 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel für mischoxid-
freies SiO_2)

15 6,3 kg Siliciumtetrachlorid werden in einem Fallfilm-
verdampfer verdampft und mit $7,15 \text{ m}^3/\text{h}$ auf 120°C vor-
gewärmter Luft verdünnt. In der Mischkammer des bei
der Herstellung pyrogener Stoffe üblicherweise ver-
wendeten Brenners werden dem Dampf/Luft-Gemisch $2,1 \text{ m}^3$
Wasserstoff beigegeben. Die homogene Mischung der drei
Komponenten verläßt die Brennermündung mit einer Ge-
schwindigkeit von etwa 40 m/sec und brennt in eine Reak-
tionskammer. Danach werden die Reaktionsprodukte in
20 einem Kühlsystem auf ca. 130°C abgekühlt. Nach der Ab-
trennung der Kieselsäure von den flüchtigen Chlorwas-
serstoff-enthaltenden Gasen in Filtern oder Zyklonen
wird gegebenenfalls restlicher anhaftender Chlorwasser-
stoff durch nochmaliges Erhitzen in feuchter Luft auf
25 ca. 600°C entfernt. Die Kieselsäure hat eine BET-Ober-
fläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine mittlere Größe der Pri-
märteilchen von 7 nm .

30 Wird dieses Produkt 3 Stunden bei 1000°C gegläht, so
ist keine Teilchenvergrößerung festzustellen (vgl.
REM-Aufnahme Nr. 1).

35 Wird dieses Produkt 3 Stunden lang auf 1150°C er-
hitzt, so ist danach die BET-Oberfläche auf $12 \text{ m}^2/\text{g}$
abgefallen und die mittleren Teilchendurchmesser lie-

- . . -

01

- 5 -

- 05 gen im Bereich zwischen 50 und 300 nm. Außerdem ist das Glühgut erheblich zusammengesintert, wobei sich die Schüttdichte des wieder aufgelockerten Materials von 25 g/l auf 286 g/l erhöht hat. Infolge davon steigt auch die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu
- 10 einer ungeglühten Ware von $1,4 \times 10^{-2}$ W/m · °K auf $6,8 \times 10^{-2}$ W/m · °K, gemessen nach DIN 52 616 an einer Schüttung bei 80/20°C und einer Beschwerung von 15 g/cm^2 .
- 15 Die Teilchenvergrößerung kann der REM-Aufnahme Nr. 2 entnommen werden.

Beispiel 2 (gemäß Erfindung)

- 20 Man betreibt den Kieselsäure-Brenner unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen, bläst jedoch in die Mischkammer zusätzlich zu dem 3-Komponenten-
- 25 gemisch 22,4 g/h Eisenchloriddampf mit einer Temperatur von 400°C ein. Die Ausströmungsgeschwindigkeit aus dem Brenner ändert sich durch diese kleine Menge an Zuschlagstoff nur geringfügig. Die erhaltene Kieselsäure ist durch den Fe₂O₃-Gehalt (0,5 %) leicht rötlich gefärbt. Die spezifische BET-Ober-
- 30 fläche dieser Fe₂O₃-dotierten Kieselsäure liegt bei $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Durch dreistündiges Glühen auf 1150°C fällt sie nur auf $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ab und die mittlere Primärteilchengröße steigt lediglich geringfügig von 7 nm auf 12 nm an. Das Glühgut ist praktisch nicht gesintert
- 35 und auch ohne Zerreißung weitgehend schüttfähig. Die

01

- 6. -

05 Schüttdichte beträgt 65 g/l. Die Wärmeleitfähigkeit des geschütteten Materials ist nur von $1,43 \times 10^{-2}$ W/m . °K vor der Glühung auf $2,37 \times 10^{-2}$ W/m . °K, nach der Glühung bei einer Beschwerung von 15 g/cm^2 angestiegen.

10

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben, mit dem Unterschied, daß man dem Brennergemisch 7,1 g ZrCl_4 -Dampf/h zuspüst, den man durch kontinuierlichen Eintrag von ZrCl_4 -Pulver mit Hilfe einer Mikrodosiernschnecke in einem kleinen, auf 400°C elektrisch geheizten Verdampfer gemeinsam mit einer kleinen Traggasmenge erzeugt. Die erhaltene Kieselsäure enthält 0,2 % Zirkonoxid und weist eine BET-Oberfläche von $296 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Nach einer 3-stündigen Glühung des Materials bei 1150°C weist es eine spezifische BET-Oberfläche von immer noch $124 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, und die mittlere Primärteilchengröße hat sich lediglich von 7 auf 10 nm erhöht.

Diese Produkt zeigt die REM-Aufnahme Nr. 3.

30 Im Glühgut sind keine Verbackungen feststellbar und die Schüttdichte hat sich durch die thermische Behandlung nur von 35 g/l auf 49 g/l geändert, desgleichen nur unwesentlich die Wärmeleitfähigkeit des geschütteten Gutes. Sie beträgt jetzt $2,3 \times 10^{-2}$ W/m . °K bei einer Beschwerung von 15 g/cm^2 .

35

01

- 4. -

05 Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wird dem Brennergasgemisch 183 g/h TiCl_4 -Dampf zugemischt, wobei eine Kieselsäure mit 3,6 % TiO_2 , einer spezifischen BET-Oberfläche von $280 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 nm resultiert.

Durch 3-stündiges Glühen bei 1150°C fällt die spezifische BET-Oberfläche dieser Kieselsäure auf $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ab, bei einer Primärteilchengrößenverteilung zwischen 50 und 60 nm.

Die Schüttdichte beträgt 182 g/l. Die Wärmeleitfähigkeit stieg durch den Glühprozeß auf $4,3 \times 10^{-2} \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{K}$ an, also um etwa die Hälfte im Vergleich zu undotiertem Glühgut.

Beispiel 5

Eine Kieselsäure, gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit einer mittleren Primärteilchengröße von 7 nm und $300 \text{ m}^2/\text{g}$ spezifischer Oberfläche wird nachträglich mit 0,5 % pyrogenem hochdispersen Eisenoxid in einem Labormischer intensiv gemischt und 10 Stunden lang bei 900°C getempert. Glüht man diese Mischung anschließend unter den gleichen Bedingungen gemäß Beispiel 1 bis 4, so erhält man ein Glühgut mit nur noch

35

- . -

01

- 2 -

05 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ spezifischer Oberfläche und einem Primärteilchendurchmesser von 50 - 280 nm. Das beweist, daß die nachträgliche Einmischung die Kieselsäure thermisch nicht stabilisiert.

10. Die Wärmeleitfähigkeit des Glühgutes liegt deshalb mit $6,3 \times 10^{-2} \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{K}$ etwa gleich hoch wie das nach Beispiel 1 hergestellte und entsprechend geglühte Produkt.

15

20

25

30

35

01

05

Degussa Aktiengesellschaft
6000 Frankfurt am Main 1

10

Temperaturstabilisiertes Siliciumdioxid-Misch-
oxid, das Verfahren zu seiner Herstellung und
Verwendung

15

Patentansprüche

1. Pyrogen hergestelltes, temperaturstabilisiertes
Siliciumdioxid-Mischoxid mit einer BET-Oberfläche
von 50 bis 400 m²/g, welches
0,01 bis 10 Gew.-% Zirkondioxid oder
0,1 bis 10 Gew.-% Eisenoxid oder
0,1 bis 9,9 Gew.-% Titandioxid

25

als Bestandteil des Mischoxides enthält.

2. Verfahren zur Herstellung des pyrogen herge-
stellten, temperaturstabilisierten Silicium-
dioxid-Mischoxides mit einer BET-Oberfläche
von 50 bis 400 m²/g, welches
0,01 bis 10 Gew.-% Zirkondioxid oder
0,1 bis 10 Gew.-% Eisenoxid oder
0,1 bis 9,9 Gew.-% Titandioxid

30

35

als Bestandteil des Mischoxides enthält, dadurch
gekennzeichnet, daß man Siliciumtetrachlorid ver-

01

- 2. -

05

10

15

dampft, mit vorgewärmter Luft verdünnt, in eine an sich bekannte Brennvorrichtung einführt, dort in der Mischkammer mit Wasserstoff und mit dem dampfförmigen Chlorid des Eisens oder des Titans oder des Zirkons in einem derartigen Verhältnis, welches das entsprechend zusammengesetzte Siliciumdioxid-Mischoxid ergibt, vermischt, das 4-Komponentengemisch in einer Reaktionskammer verbrennt, mittels einer bekannten Vorrichtung das dabei erhaltene feste Siliciumdioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und durch Erhitzen in feuchter Luft von anhaftendem Chlorwasserstoff befreit.

20

3. Verwendung des pyrogen hergestellten, temperaturstabilisierten Siliciumdioxid-Mischoxides gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Wärmedämm-Mischungen.

25

PAT/Dr.We-Eh

31.Juli 1979

30

-3.-

35

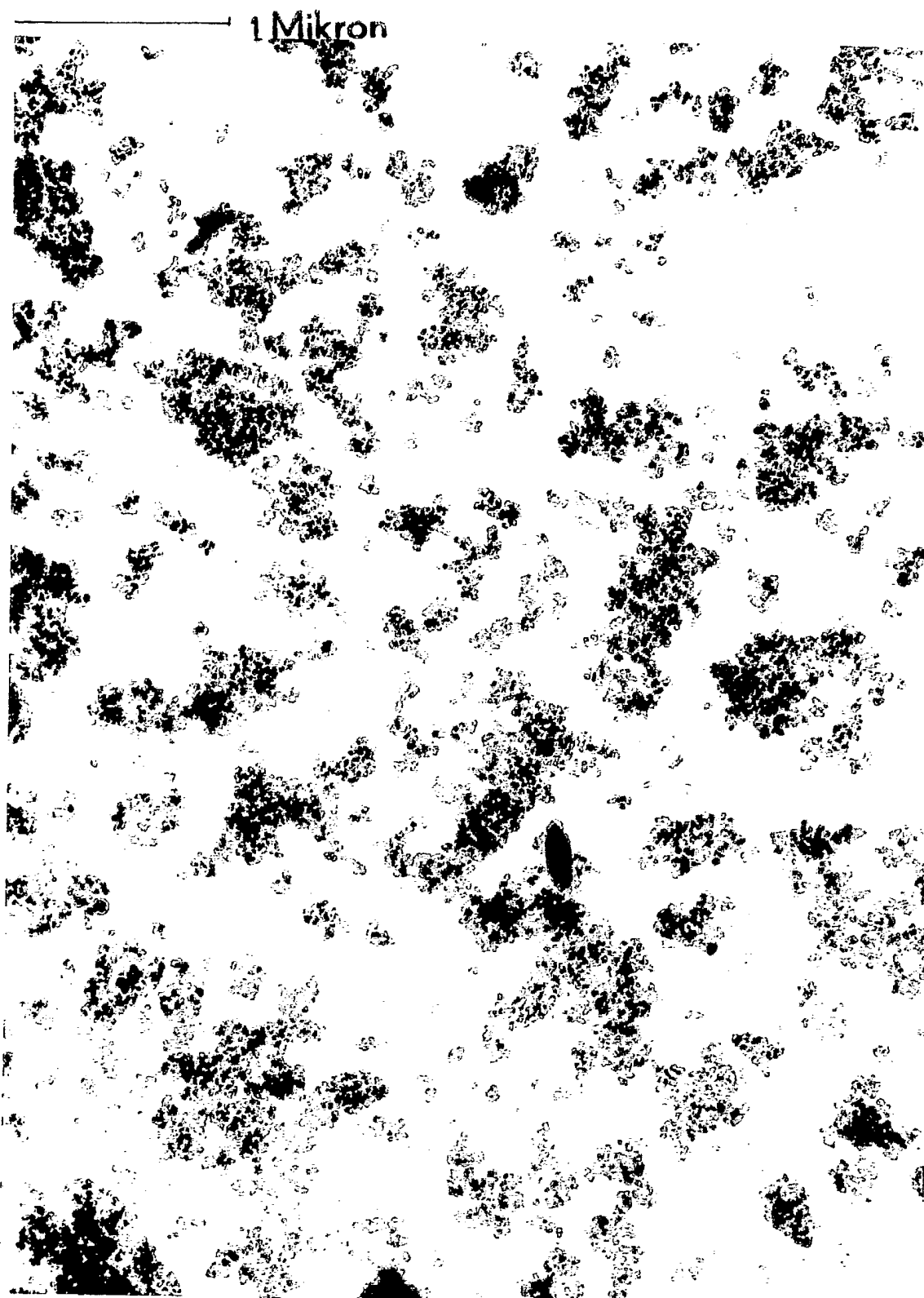
0023587

FIG. 1/3



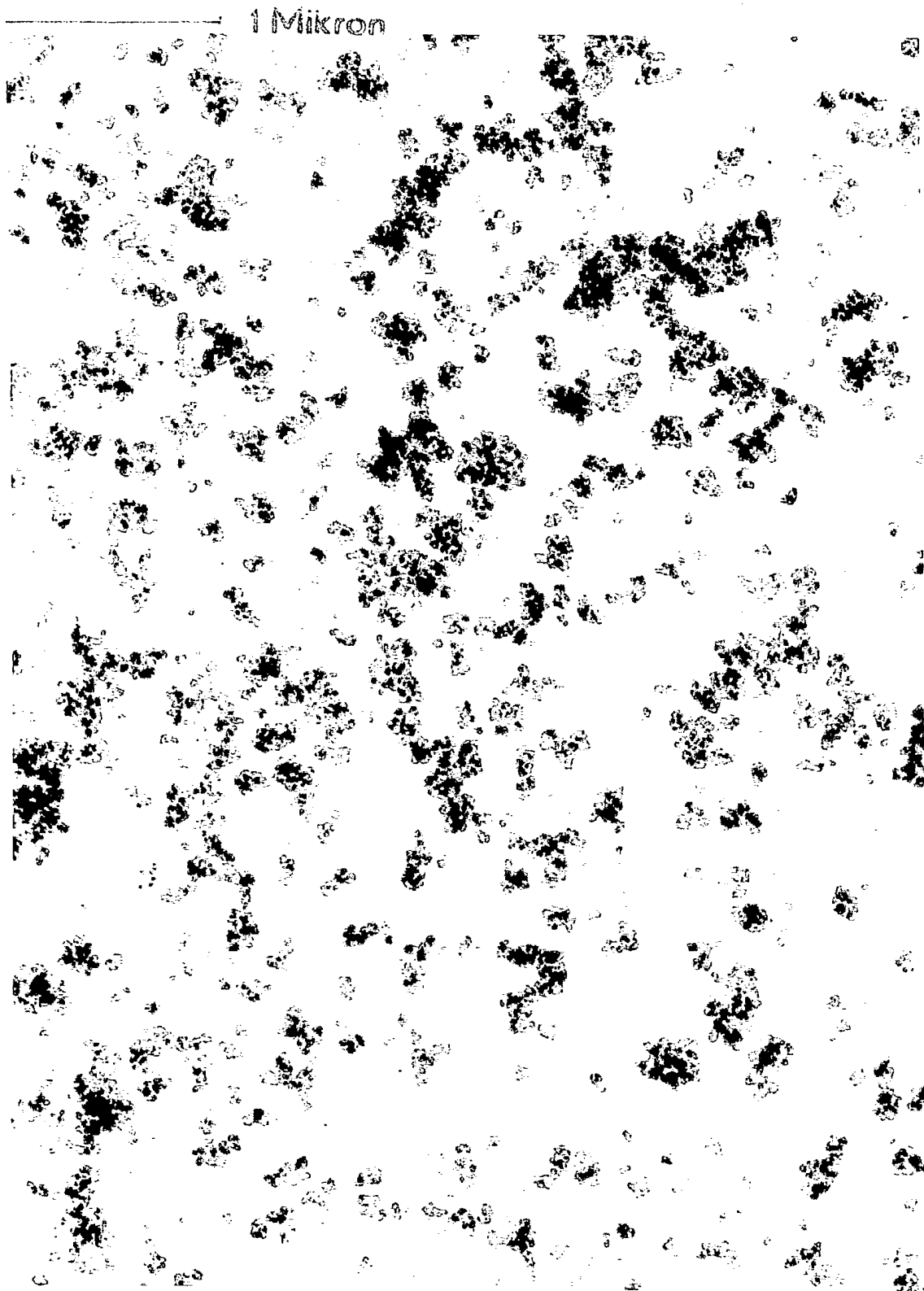
0023587

FIG. 2/3



0023587

FIG. 3/3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0023587

EP 80 10 3876.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - A - 2 702 896 (CABOT CORP.) * Beispiel 2 * ---	1,2	C 01 B 33/18 C 04 B 43/00 C 04 B 35/14 C 01 B 13/18
	DE - B - 1 542 359 (OWENS-ILLINOIS INC.) * Beispiel 7 * ---	1,2	
	US - A - 3 486 913 (BAYER AG.) * Ansprüche * ---	1,2	
	DE - A - 2 153 671 (DEGUSSA) * Ansprüche * ---	1,2	C 01 B 13/00 C 01 B 33/00 C 01 G 1/02 C 04 B 35/00 C 04 B 43/00
	US - A - 3 055 831 (JOHNS-MANVILLE CORP.) * Spalte 8 * ---	3	
A	DE - B2 - 1 671 186 (U.K. ATOMIC ENERGY AUTHORITY) ---		
A	US - A - 3 950 259 (JOHNS-MANVILLE CORP.) * ganzes Dokument * -----	1,3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Berlin	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		03-11-1980	HÖRNER